

который зависит от концентрации дефектов и глубины энергетического уровня катионной вакансии в запрещенной зоне диэлектрика. Приведем порядковую оценку скорости движения поры в электрическом поле для разупорядоченного, по Френкелю, кристалла азида серебра  $\text{AgN}_3$ , поры в котором образуются при разложении анионов  $\text{N}_3^-$  в электрическом поле в режиме инжекции дырок [3]. Из вольт-амперных характеристик инжекционного дырочного тока [3] при  $E \sim 10^4$  В/см,  $T \sim 300$  К можно получить  $b \sim 0.5$  см<sup>2</sup>/В·с,  $G \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $N_0 \sim 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, что с учетом  $\omega \sim 10^{-23}$  см<sup>3</sup>, согласно (7), дает  $V_n \sim 10^{-8}$  см/с. Полученная оценка  $V_n$  совпадает по порядку величины со скоростями пор, наблюдаемыми в [1].

В заключение заметим, что формула (7) дает возможность независимого определения параметра  $G$  из непосредственного измерения скорости поры в зависимости от плотности инжекционного тока.

#### Список литературы

- [1] Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е., Косевич А. М. // Избранные труды. М.: Наука, 1987. С. 508—528.  
 [2] Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981. 327 с.  
 [3] Крашенинин В. И., Сухушин Ю. Н., Захаров Ю. А. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 9. С. 1567—1569.

Кузбасский политехнический институт  
 Кемерово

Поступило в Редакцию  
 23 марта 1992 г.

УДК 538.11

© Физика твердого тела, том 34, № 8, 1992  
 Solid State Physics, vol. 34, N 8, 1992

## ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ ДВУХАТОМНОЙ СИСТЕМЫ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ

В. Я. Гамурарь, Б. С. Цукерблат

1. Начиная с классических работ Зинера [1] и Андерсона—Хасегавы [2], когда было осознано значение проблемы смешанной валентности (СВ) в твердом теле, теория развивалась по пути учета многоэлектронных эффектов двойного обмена в кристаллических полях и электронно-колебательных (вибронных) взаимодействий [3–7]. Последние формируют барьер для туннелирования лишнего электрона, деформирующего решетку. Равновесные конфигурации кристалла выступают, таким образом, в качестве одного из ключевых параметров, определяющих спектроскопические и магнитные проявления СВ.

Рассмотрим парный центр (позиции  $a$  и  $b$ ) с одним лишним электроном в невырожденном состоянии  $\varphi_a(\varphi_b)$ . Туннелирование приводит к двум состояниям  $\varphi_{\pm} = (1/\sqrt{2})(\varphi_a \pm \varphi_b)$  (расщепление  $2p$ ), смешиваемым нечетной модой  $Q_{\pm} \equiv Q = (1/\sqrt{2})(Q_a - Q_b)$  ( $Q_a, Q_b$  — полносимметричные смещения атомного окружения узлов  $a$  и  $b$ ). В модели локального  $Q$ -колебания вычисление адиабатического потенциала и равновесных конфигураций просто. Обобщение такой модели псевдоэффекта Яна-Теллера (ЭЯТ) с учетом дисперсии колебаний в твердом теле (многомодовый ЭЯТ) сделано в работах [4–6], которые, однако, опираются на существенное упрощение — предполагается статический ЭЯТ, т. е. исключено туннелирование ( $p = 0$ ). В настоящем сообщении предложен метод нахождения равновесных конфигураций кластера СВ с учетом многомодового ЭЯТ в кристалле и двойного обмена.

2. Разложим смещения  $Q_c$  ( $c = a, b$ ) по безразмерным нормальным модам решетки  $q_x$  ( $x = \kappa, \nu$  — волновой вектор и номер зоны колебаний)

$$Q_c = \sum_x \left( \frac{\hbar}{M\omega_x} \right)^{1/2} a_x^{(c)} q_x, \quad (1)$$

где приняты обозначения [5], а коэффициенты разложения  $a_x$  (введенные Ван Флеком [8]) зависят от геометрии решетки. В базисе  $\varphi_{\pm}$  матричный оператор вибронного взаимодействия имеет вид

$$H_{eL} = v\sigma_x \sum_x b_x q_x, \quad (2)$$

где  $\sigma_x$  — матрица Паули,

$$b_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hbar}{M\omega_x} \right)^{1/2} (b_x^a - b_x^b).$$

Минимизируя адиабатический потенциал

$$V_{\pm}(\dots q_x \dots) = \sum_x \frac{\hbar\omega_x}{2} q_x^2 \pm \sqrt{v^2 \left( \sum_x b_x q_x \right)^2 + p^2}, \quad (3)$$

получаем условия его экстремума для нижнего листа

$$\hbar\omega_x q_{x_0} \sqrt{v^2 \left( \sum_{\lambda} b_{\lambda} q_{\lambda_0} \right)^2 + p^2} = v^2 b_x \sum_{\lambda} b_{\lambda} q_{\lambda_0}. \quad (4)$$

Бесконечная система уравнений (4) относительно равновесных значений нормальных координат кристалла  $q_{x_0}$  решается следующим образом. Замечая, что  $\sum_x b_x q_{x_0} = Q_0$  — равновесная конфигурация первой координационной сферы ионов металла, умножаем (4) на  $a_x$  и суммируем по  $x$ , после чего получаем

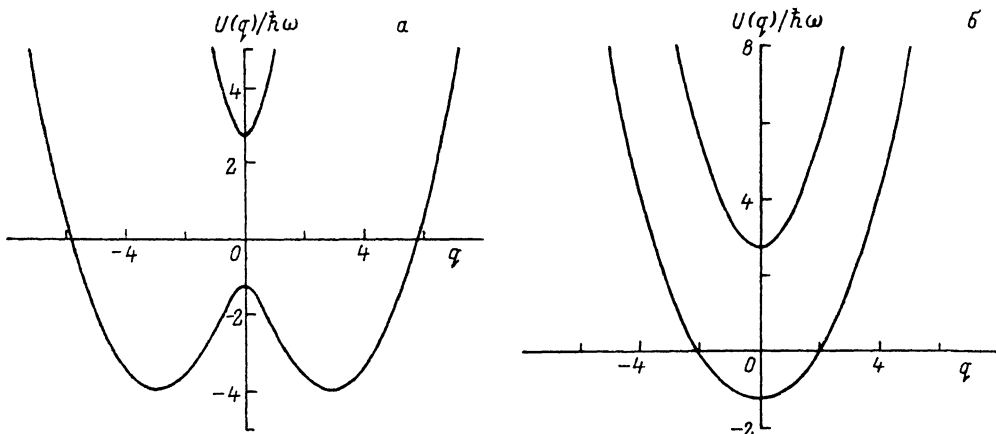
$$Q_0 = \pm \sqrt{v^2 \left( \sum_x \frac{b_x^2}{\hbar\omega_x} \right)^2 - \frac{p^2}{v^2}}. \quad (5)$$

Подставляя  $Q_0$  в (4), легко найти  $q_{x_0}$  ( $q_{x_0} \sim 1/M$ ).

$$q_{x_0} = \pm \frac{b_x \sqrt{\left( \sum_{\lambda} \frac{b_{\lambda}^2}{\hbar\omega_{\lambda}} \right)^2 - \frac{p^2}{v^2}}}{\hbar\omega_x \sum_{\lambda} \frac{a_{\lambda}^2}{\hbar\omega_{\lambda}}}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) выясняется условие неустойчивости решетки

$$v^2 > \frac{|p|}{\sum_x \frac{b_x^2}{\hbar\omega_x}}, \quad (7)$$



Адиабатический потенциал одноэлектронного биядерного кластера смешанной валентности.

*a* — сильная вибронная связь ( $p=4, \nu=3$ ), *б* — слабая вибронная связь ( $p=4, \nu=1$ ).

определяющее наличие двухъямного потенциала (см. рисунок, *a*) или (обратное неравенство) сохранения стабильности решетки при  $q_x = 0$  (см. рисунок, *б*) в пространстве нормальных мод кристалла.

В отличие от традиционного молекулярного приближения равновесные координаты  $Q_0$  и  $q_{x0}$  в многомодовом ЭЯТ существенно определяются законом дисперсии фононов и частотной зависимостью плотности колебательных состояний. Другое важное следствие многомодового ЭЯТ состоит в наличии вклада взаимодействия центров через поле фононов. Учитывая, что

$$\alpha_x^b = \alpha_x^a e^{-ix_z R_0} = -i \alpha_x e^{-ix_z R_0}$$

(выражения для  $\alpha_x$  приведены в [5],  $R_0 = R_{ab}$ ), находим конечные смещения ионов окружения парного центра

$$Q_0 = \pm \sqrt{v^2 \sum_x \frac{1}{2M\omega_x^2} \{ \langle \alpha_x^2 \rangle - 2 \langle \alpha_x^2 \cos \kappa_x R_0 \rangle \} - \frac{E^2}{v^2}}. \quad (8)$$

Выражения для коэффициентов Ван Флека, усредненных по направлениям фононов и векторов их поляризации, приведены в [5]. Отсюда видно, что условие нестабильности решетки принимает вид

$$v^2 = \frac{|p|}{\sum_x \frac{\langle \alpha_x^2 \rangle}{2M\omega_x^2} - \sum_x \frac{\langle \alpha_x^2 \cos \kappa_x R_0 \rangle}{M\omega_x^2}}. \quad (9)$$

Суммирование по фононному спектру в формулах (8), (9) можно выполнить в конечном виде, задавшись дебаевским законом дисперсии акустических колебаний кристалла  $\omega_x = v \kappa_x$ . Результаты интегрирования в  $\kappa$ -пространстве выражаются через параметры  $\lambda_D = \kappa_D R$ ,  $\kappa_D$  — дебаевское значение волнового вектора,  $R$  — равновесные координаты ядер окружения. Для численных оценок примем значения параметров, типичные для ионных кристаллов ([9], с. 208).

Корреляционное взаимодействие (второй член в знаменателе (9)) оказывается отрицательным (см. также [5]). Следовательно, взаимодействие центров через поле фононов смягчает условие нестабильности кристаллической решетки и способствует формированию двухъямного потенциала.

- [1] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. N 3. P. 403.
- [2] Anderson P. N., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 675.
- [3] Bersuker I. B., Borsch S. A. // Adv. in Chem. Phys. 1991. V. 81. P. 703.
- [4] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135(b). P. 189.
- [5] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135(b). P. 555.
- [6] Гамурарь В. Я., Цукерблат Б. С. // ЖСХ. 1990. Т. 31. № 1. С. 16.
- [7] Fulton R. I., Gouterman M. I. // Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1059.
- [8] Van Vlesk I. H. // Phys. Rev. 1940. V. 57. P. 426.
- [9] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974.

Молдавский государственный университет  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
1 апреля 1992 г.

УДК 538.115; 538.22

© Физика твердого тела, том 34, № 8, 1992  
Solid State Physics, vol. 34, N 8, 1992

## ОДНОИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭФФЕКТАМИ КОВАЛЕНТНОСТИ ОБМЕННОГО ХАРАКТЕРА, В РОМБООЭДРИЧЕСКИХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ С S-ИОНАМИ

О. А. Баюков, В. В. Руденко

Проведен анализ результатов, описывающих анизотропию ромбээдрических антиферромагнитных кристаллов с S-ионами. Разногласия между теорией и экспериментом качественно объяснены эффектами ковалентности обменного характера, которые приводят к индуцированию одноионной магнитной анизотропии.

Сформировалось вполне определенное мнение о том, что одноионная теория магнитной анизотропии находится в существенном количественном разногласии с экспериментом [1]. Такое положение отчасти может быть связано с отсутствием достоверной информации о параметрах спинового гамильтониана, которые входят в выражение для констант анизотропии. Эти параметры обычно определяют методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на изоструктурном диамагнитном кристалле с примесью иона, ответственного за магнетизм в магнито-концентрированном веществе. Но не всегда удается подобрать диамагнитный аналог с близкими постоянными решетки. Однако оказывается возможным построить зависимости констант спинового гамильтониана ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  от параметров решетки в кристаллах  $MeVO_3 + Fe^{3+}$  ( $Me = Ga, Lu, In, Sc$ ) и  $Al_2O_3 + Fe^{3+}$ ,  $MeCO_3 + Mn^{2+}$  ( $Me = Ca, Cd, Mg, Zn$ ) соответственно по данным работ [2-7]. Из этих кривых по соответствующим постоянным решетки определены константы спинового гамильтониана для кристаллов  $FeVO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $MnCO_3$ . Тем не менее сумма теоретических значений эффективных полей одноосной анизотропии дипольного  $H_{A_{dip}}$ , одноионного  $H_{A_{ct}}$  источников значительно отличается от экспериментальных данных  $H_A$ , полученных методом антиферромагнитного резонанса на магнитоцентрированных кристаллах [8-10]. При этом отметим, что  $\Delta H_A = H_A - (H_{A_{dip}} + H_{A_{ct}})$  хорошо описывается температурной зависимостью одноионной анизотропии. Одной из возможных причин такого расхождения может явиться наличие неучтенных вкладов в энергию анизотропии этих кристаллов. Однако оценки показывают, что вклад других источников пренебрежимо мал [11, 12].